

VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS

Publication number: JP2001163918 (A)

Publication date: 2001-06-19

Inventor(s): KAKEHI TAKAMARO; WAKIYA TAKESHI +

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD +

Classification:

- international: C08L61/24; C08F2/38; C08F8/00; C08F8/32; C08F290/04; C08G12/40; C08G18/62; C08G59/40; C08G73/00; C08G77/38; C08L61/28; C08F2/38; C08F8/00; C08F290/00; C08G12/00; C08G18/00; C08G59/00; C08G73/00; C08G77/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08F8/00; C08F2/38; C08F8/32; C08F290/04; C08G12/40; C08G18/62; C08G59/40; C08G73/00; C08G77/38; C08L61/24

- **European:** C08F8/00

Application number: JP19990353152 19991213

Priority number(s): JP19990353152 19991213

Abstract of JP 2001163918 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vinyl polymer having functional groups at its ends, in which physical properties such as elongation and tensile strength attributable to chain extension are well balanced with durability such as resistance to heat and water attributable to a network structure and, furthermore, in which resins different in composition are coupled into an AB-type block polymer usable for the manufacture of a viscous adhesive, sealer, elastic adhesive, paint, foam, film, thermoplastic elastomer, damping material, various molding materials, resin modifier or the like; a method for manufacturing the same; and a curable composition containing a vinyl polymer having functional groups at its ends. **SOLUTION:** The vinyl polymer having functional groups at its ends, the method for manufacturing the same, and the curable composition containing the vinyl polymer having functional groups at its ends involve formula (1), where X is -OH, -COOH, a silyl group, an alkenyl group, or an aryl group and P is a vinyl polymer whose ends connect to the end groups X through the intermediary of amine groups, etc., on both sides.

$$X = R^0 \cup N(R^0) = P \cup \{G, R^1, R^2, R^3\} = P \cup N(R^0) = R^1 \cup X$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-163918
(P2001-163918A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001. 6. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 0 0 2
	2/38		4 J 0 1 1
	8/32		4 J 0 2 7
	290/04		4 J 0 3 3
C 0 8 G 12/40		C 0 8 G 12/40	4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-353152	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成11年12月13日 (1999. 12. 13)	(72) 発明者	笥 鷹麿 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	脇屋 武司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

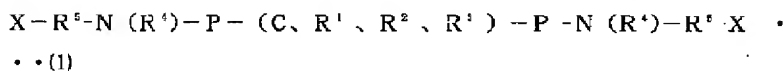
(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 鎖延長による伸びや引張強さ等の物性と網状化による耐熱性や耐水性等の耐久性がバランスよく付与され、又、異なる組成の樹脂同士をカップリングにより A B 型のブロックポリマーとすることにより、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、樹

脂改質剤等の広範な用途に供し得る末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物。



(式中、Xは、-OH、-COOH、シリル基、アルケニル基又はアリール基、Pは、ビニル系重合体であり、

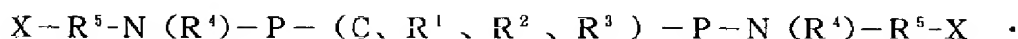
その両端にアミン基、その他を介して末端基Xに連なる)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される末端に官能

基を有するビニル系重合体。

【化1】



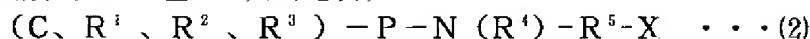
・・(1)

〔式中、Xは、水酸基、 $-NR^6$ 、 R^7 、カルボキシ基、シリル基、ビニル基、アルケニル基又はアリル基のいずれかの基を表し、

Pは、ラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体を表し、

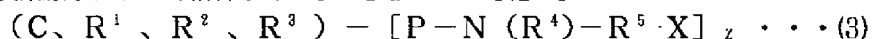
(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分の一方と炭素原子において結合し、他方のPは上記炭素原子又は R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかと結合していることを表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ、水素、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、 $C(=Y)NR^6$ 、 R^7 、 $C(=Y)R^8$ 、カルボン酸クロライド基、水酸基、シアニ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、オキシラニル基、グリシジル基、アリル基、アリール基、 $-Ar$ -型又は $-(Ar-R)-$ 型芳香族環もしくは $-(R-Ar-R)-$ 型芳香族環(但し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)、ヘテロシクリル基、アラルキル基、アラケニル基、水素原子の1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数1～4のアルコキシ基、アリール基、ヘテロシクリル基、 $C(=Y)NR^6$ 、 R^7 、 $C(=Y)R^8$ の群から選ばれる1個から3個の基で置換された炭素数1～6のアルキル基、オキラニル基又はグリシジル基のいずれかを表す



〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式

(1)における同符合の内容と同一であり、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分と炭素原子において結合していることを



〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式

(1)における同符合の内容と同一であり、Zは、3～6の整数であり、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)- $[P-N(R^4)-R^5-X]_Z$ は、Z個あるPで表される重合体成分もしくは共重合体成分のうち少なくとも1つと炭素原子において結合し、残りのPは炭素原子、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかが結合していることを表す。〕

【請求項4】 請求項1記載の一般式(1)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)が $CHR^{10}-Ar-CHR^{11}$ 、 $CHR^{10}-(Ar-R)-CHR^{11}$ 又は $CHR^{10}-(R-Ar-R)-CHR^{11}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表

が、 R^1 、 R^2 及び R^3 が共に水素をとり得るのは2個以下である。 R^4 は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、

R^5 は、炭素数1～20のアルキル基もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1～20のアルキル基のいずれかを表す。尚、Yは、 NR^9 又は酸素原子であり、

NR^6 、 R^7 は、 R^6 及び R^7 が共に窒素原子に結合した炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のシクロアルキル基、もしくは R^6 及び R^7 が結合して炭素数2～5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3～6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3～6員の環状基を形成したものを表し、

R^8 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、

R^9 は水素、直鎖又は分枝の炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を表す。〕

【請求項2】 下記一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体。

【化2】

表す。〕

【請求項3】 下記一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体。

【化3】

し、 R^{10} 、 R^{11} は、各々、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表される請求項1記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項5】 請求項2記載の一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)が $Ar-CHR^{10}$ 、 $(Ar-R)-CHR^{10}$ 又は $(R-Ar-R)-CHR^{10}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、 R^{10} は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表される請求項2記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項6】 請求項3記載の一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、

R^1 、 R^2 、 R^3) が $-Ar(-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2})(-CHR^{10+z-1})$ 、 $-(Ar-R)-(-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2})(-CHR^{10+z-1})$ 又は $-(R-Ar-R)-(-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2})(-CHR^{10+z-1})$ [式中、 Ar は、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、 z は、3~6の整数、 R^{10} 、 R^{11} 、 \cdots 、 R^{10+z-2} 、 R^{10+z-1} は、各々、炭素数1~20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。] で表される請求項3記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項7】 請求項1~5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、 P で示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体である末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項8】 請求項1~5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、 P で示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリロニトリルの単独又は共重合体である末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項9】 数平均分子量が500~50000であり、末端官能基導入率が90%以上である請求項1~7又は8記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項10】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法であって、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式 $NH(R^4)-R^5-X$ (式中、 X 、 R^4 及び R^5 は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。) で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入することを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を主成分としてなる硬化性組成物。

【請求項12】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体及び上記末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を含有してなる硬化性組成物。

【請求項13】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基が水酸基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、メラミン樹脂及び尿素樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がカルボキシル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以

上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物及び多官能アジリジン化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項15】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がシリル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多価ヒドロシリル化合物、多価ヒドロジェンシリコン化合物、多価アルコキシシリル化合物及びシリカの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項16】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がビニル基であり、これと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個含有するビニル系単量体とを含有してなる硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端に官能基を有する重合体は、単独で或いは適当な硬化剤と組み合わせる用いることによって架橋し、耐熱性、耐水性その他の耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。

【0003】 上記重合体の両末端に官能基を有する場合は、分子の内部に官能基を有する重合体に比較して、架橋による網状化だけでなく、末端同士の架橋による鎖延長が効率的に起こるため、直鎖状に鎖延長された高分子量が形成でき、伸びや引張強さに優れた樹脂が得られる。又、星型ポリマーの場合も、末端に官能基を有することで鎖延長による網目構造の形成が起こり易くなり、架橋密度が過剰となることを抑制でき、優れた物性の樹脂が得られる。更に、片末端に官能基を有する重合体についても、末端の官能基を利用した樹脂改質剤や界面活性剤としての機能や、異なる組成の樹脂同士のカップリングにより、所謂AB型のブロックポリマーが合成でき、同様に樹脂改質剤、相溶化剤としての活用が期待される。

【0004】 末端に官能基を有するゴム系重合体については、現在までに多くのリビング重合法による合成がなされており、リビングアニオン重合によるテレケリックポリブタジエンの合成(日本ゴム協会誌、第48巻、第5号、第263頁、1975年)、イニフーター法による両末端に水酸基を持つポリクロロプレンの合成(特開平3-287613号公報)等が報告されている。

【0005】 又、ポリプロピレングリコールのような両末端水酸基のポリマーも、ウレタン接着剤やシーリング材の原料、エポキシ系接着剤の改質剤として使用されて

いる。又、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラク
トンのようなポリエステル樹脂も同種用途等に多用さ
れている。

【0006】しかしながら、上記以外の、特に(メタ)
アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルを含む
極性の高いビニル系単量体については、汎用性の高いラ
ジカル重合法を用いた、末端に官能基を有するビニル系
重合体の有効な製造方法は未だ実用化されていない現状
にある。

【0007】末端に官能基を導入した重合体としては、
例えば、特開平5-255415号公報に、連鎖移動剤
としてアルケニル基含有ジスルフィドを用い、両末端に
アルケニル基を有する(メタ)アクリル重合体の合成方
法が開示されており、特開平5-262808号公報
に、水酸基を有するジスルフィドを用い、両末端に水酸
基を有するアクリル重合体を合成し、更に、末端の水酸
基を利用し、末端にアルケニル基を有する(メタ)アク
リル重合体の合成方法が開示されている。

【0008】しかし、特開平5-255415号公報に
開示された方法では、両末端に確実に官能基を導入する
ことは容易ではなく、又、特開平5-262808号公
報に開示された方法では、末端に確実に水酸基を導入す
るためには、大量の連鎖移動剤を使用しなければなら
ず、製造工程上問題を残し、いずれも有効な製造方法と
はいい得ないものである。

【0009】近年、リビングイオン重合、リビングラジ
カル重合等のリビング重合法の研究が盛んに行われてい
る。これらのリビング重合法によって得られる重合体
は、分子量、分子量分布の制御が可能であり、リビング
末端の活性基を任意の置換基へ変換することにより、末
端に官能基を有する重合体の製造が比較的容易に行うこ
とができる。例えば、特表平4-501883号公報に
は、アニオン重合による末端に官能基を有する(メタ)
アクリル酸マクロモノマーの合成法が開示されている。

【0010】しかしながら、上記公報に開示されている
ように、アニオン重合の場合、禁水条件や低温条件でな
ければ停止反応や連鎖移動反応の制御ができず、反応が
リビング的に進まないため、末端の活性基を任意の置換
基へ変換することが難しくなり、実用性に欠けるもので
あるといった問題点を有するものであった。

【0011】これに対し、リビングラジカル重合は、イ
オン重合に比べ反応制御性は若干劣るものの反応条件の
緩やかさ、操作の簡便性等の観点からその優位性が注目
されている。例えば、特開平9-272714号公報に
は、有機ハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、金属錯
体を触媒とした末端にアルケニル基を有する(メタ)ア
クリル系重合体の製造方法が開示されている。しかし、
上記公報に開示された方法のように金属錯体を触媒とし
た場合、樹脂の精製過程での金属の洗浄が困難であり、
実用的ではない。

【0012】

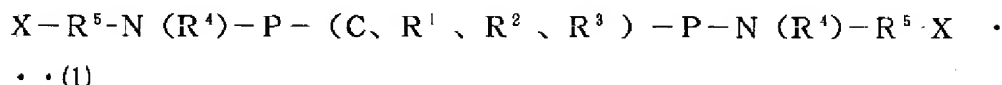
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の事実
に鑑みなされたものであって、鎖延長による伸びや引張
強さ等の物性と網状化による耐熱性や耐水性等の耐久性
がバランスよく付与され、又、異なる組成の樹脂同士を
カップリングによりAB型のブロックポリマーとすること
により、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗
料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振
材、各種成形材料、樹脂改質剤等の広範な用途に供し得
る末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法
及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬
化性組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明の末
端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式
(1)で表されるものである。

【0014】

【化4】

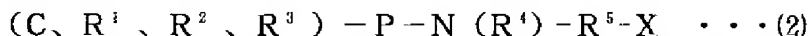


【0015】〔式中、Xは、水酸基、 $-NR^6 R^7$ 、カル
ボキシル基、シリル基、ビニル基、アルケニル基又は
アリル基のいずれかの基を表し、Pは、ラジカル重合可
能なビニル系単量体の単独又は共重合体を表し、(C、
 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは
共重合体成分の一方と炭素原子において結合し、他方
のPは上記炭素原子又は R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか
と結合していることを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それ
ぞれ水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭
素数3~8のシクロアルキル基、 $C(=Y)NR^6 R^7$ 、
 $C(=Y)R^8$ 、カルボン酸クロライド基、水
酸基、シアン基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素

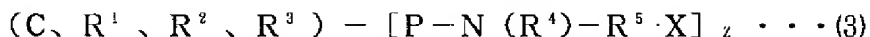
数2~20のアルキニル基、オキシラニル基、グリシジ
ル基、アリル基、アリール基、 $-Ar-$ 型又は $-(Ar$
 $-R)-$ 型芳香族環もしくは $-(R-Ar-R)-$ 型芳
香族環(但し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換
基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)、ヘテロシ
クリル基、アラルキル基、アラルケニル基、水素原子の
1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1~
6のアルキル基、及び炭素数1~4のアルコキシ基、ア
リール基、ヘテロシクリル基、 $C(=Y)NR^6 R^7$ 、
 $C(=Y)R^8$ の群から選ばれる1個から3個の基で置
換された炭素数1~6のアルキル基、オキラニル基又は
グリシジル基のいずれかを表すが、 R^1 、 R^2 及び R^3

が共に水素をとり得るのは2個以下である。

【0016】 R^4 は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、 R^5 は、炭素数1～20のアルキル基もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1～20のアルキル基のいずれかを表す。尚、Yは、 NR^9 又は酸素原子であり、 NR^6 R^7 は、 R^6 及び R^7 が共に窒素原子に結合した炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のシクロアルキル基、もしくは R^6 及び R^7 が結合



【0019】〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一であり、 (C, R^1, R^2, R^3) は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分と炭素原子において結合していることを表す。〕



【0022】〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一であり、Zは、3～6の整数であり、 $(C, R^1, R^2, R^3) - [P - N(R^4) - R^5 - X]_Z$ は、Z個あるPで表される重合体成分もしくは共重合体成分のうち少なくとも1つと炭素原子において結合し、残りのPは炭素原子、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかが結合していることを表す。〕

【0023】請求項4記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1記載の一般式(1)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $CHR^{10} - Ar - CHR^{11}$ $CHR^{10} - (Ar - R) - CHR^{11}$ 又は $CHR^{10} - (R - Ar - R) - CHR^{11}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表し、 R^{10} 、 R^{11} は、各々、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0024】請求項5記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項2記載の一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $Ar - CHR^{10}$ 、 $(Ar - R) - CHR^{10}$ 又は $(R - Ar - R) - CHR^{10}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、 R^{10} は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0025】請求項6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項3記載の一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $-Ar - (CHR^{10}) - (CH$

して炭素数2～5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3～6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3～6員の環状基を形成したものを表し、 R^8 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、 R^9 は水素、直鎖又は分岐の炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を表す。〕

【0017】請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式(2)で表されるものである。

【0018】

【化5】

【0020】請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式(3)で表されるものである。

【0021】

【化6】

$R^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1})$ 、 $-(Ar - R) - (-CHR^{10}) (-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1})$ 又は $-(R - Ar - R) - (-CHR^{10}) (-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1})$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Zは、3～6の整数、 R^{10} 、 R^{11} 、 \cdots 、 R^{10+z-2} 、 R^{10+z-1} は、各々、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0026】請求項7記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、Pで示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体であるものである。

【0027】請求項8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、Pで示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリロニトリルの単独又は共重合体であるものである。

【0028】請求項9記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～7又は8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体において、数平均分子量が500～50000であり、末端官能基導入率が90%以上であるものである。

【0029】請求項10記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法であって、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合

物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式 $\text{NH}(\text{R}^4) - \text{R}^5 - \text{X}$ [式中、X、 R^4 及び R^5 は、いずれも一般式 (1) における同符合の内容と同一である。] で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入するものである。

【0030】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を主成分としてなるものである。

【0031】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体及び上記末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を含有してなるものである。

【0032】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基が水酸基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、メラミン樹脂及び尿素樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0033】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がカルボキシル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物及び多官能アジリジン化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0034】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がシリル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多価ヒドロシリル化合物、多価ハイドロジェンシリコン化合物、多価アルコキシシリル化合物及びシリカの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0035】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がビニル基であり、これと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個含有するビニル系単量体とを含有してなるものである。

【0036】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基は、経時的に遊離するものでなければ特に限定されるものではないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、シリル基、アルケニル基、ハロゲン基、アミノ基、チオニル基、エポキシ基、エチニル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基等が挙げられる。中でも、水酸基、カルボキシル基、シリル基及びアルケニル基は好適に用いられる。

【0037】上記シリル基としては、特に限定されるも

のではないが、例えば、トリヒドロシリル基、メチルジヒドロシリル基、ジメチルヒドロシリル基、エチルジヒドロシリル基、ジエチルヒドロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基、トリ(イソプロポキシ)シリル基、トリ(n-ブトキシ)シリル基等が挙げられる。

【0038】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、分子の末端付近にアミド基を有することを特徴としている。このため、末端官能基の種類によっては末端官能基同士や、末端官能基と反応可能な化合物との反応性が高められる。例えば、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基が水酸基であり、これとイソシアネート化合物とを反応させる場合には、水酸基付近にアミド基があることで触媒として作用し、その反応性はアミド基が無い場合に比較して高くなる。また、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基がアルコキシシリル基の場合には、アルコキシシリル基付近にアミド基があることでアルコキシシリル基同士の反応性が高められる。また、この末端にアルコキシシリル基をもつビニル系重合体を含む硬化性組成物は、硬化に要する時間が短縮されるため、硬化物の強度が早期に発現し施工性に優れる。特に R^4 が水素原子の場合は、得られるビニル系重合体が末端付近に2級アミンを有した構造となり、硬化反応が促進されやすくなる。

【0039】本発明で用いられるビニル系単量体は、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体の鎖延長又は網状化した硬化物は、透明性に優れ、耐候性、耐熱性、耐水性に優れ、且つ、接着性に優れたものである。上記性能は、他のビニル系単量体と組み合わせて用いられた場合にあって、(メタ)アクリル酸エステルの割合が50重量%以上であれば、上記各性能の改善効果が認められ、(メタ)アクリル酸エステル100%とすれば、上記各性能は顕著に改善される。

【0040】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシ

ル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、キシル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、炭素数1~20のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0041】上記(メタ)アクリル酸エステルにかえて、(メタ)アクリロニトリルを主成分として用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体の鎖延長又は網状化した硬化物は、耐油性、ガスバリアー性に優れたものになる。上記性能は、他のビニル系単量体と組み合わせて用いられた場合にあって、(メタ)アクリロニトリルの割合が50重量%以上であれば、上記各性能の改善効果が認められ、(メタ)アクリロニトリル100%とすれば、上記各性能は顕著に改善される。

【0042】請求項1~3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式(1)~(3)において、(C、R¹、R²、R³)成分中、R¹、R²及びR³の内、いずれかは、-Ar-型又は-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環(但し、Arは芳香族基、Rは脂肪族基を表す)をとり得るが、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環等の芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環であり、Rは、アラルキル基に相当する-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環を意味するものである。

【0043】又、請求項4~6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式における-Ar-型又は-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環についても一般式(1)~(3)におけると同様の内容である。

【0044】請求項1~6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式(1)~(3)において、(C、R¹、R²、R³)成分中、R¹、R²及びR³としては、水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、C(=Y)NR⁶R⁷、C(=Y)R⁸、カルボン酸クロライド基、水酸基、シアン基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、好ましくは2~6のアルケニル基またはアルキニル基、より好ましくはビニル基、オキシラニル基、グリシジル基、アリール基、アリール基、-Ar-型又は-(Ar-R)-型芳香族環もしくは-(R-Ar-R)-型芳香族環(但

し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)、ヘテロシクリル基、アラルキル基、アラルケニル基、水素原子の1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数1~4のアルコキシ基、アリール基、ヘテロシクリル基、C(=Y)NR⁶R⁷、C(=Y)R⁸の群から選ばれる1個から3個の基で置換された炭素数1~6のアルキル基、オキシラニル基又はグリシジル基が挙げられるが、R¹、R²及びR³が共に水素をとり得るのは2個以下である。R⁴は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、R⁵は、炭素数1~20のアルキル基(好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基)もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1~20のアルキル基(好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基)のいずれかを表す。尚、Yは、NR⁹又は酸素原子であり、NR⁶R⁷は、R⁶及びR⁷が共に窒素原子に結合した炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のシクロアルキル基、もしくはR⁶及びR⁷が結合して炭素数2~5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3~6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3~6員の環状基を形成したものを表し、R⁸は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、R⁹は水素、直鎖又は分枝の炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表す。

【0045】上記アリール基としてはフェニル、ナフチル、フェナントリル、フェナレニル、アントラセニル、トリフェニレニル、フルオランテニル、プレニル、ベンタセニル、クリセニル、ナフタセニル、ヘキサフェニル、ピセニル、及びビリレニル(好適にはフェニル及びナフチル)をいい、ここで各々の水素原子は炭素数1~20のアルキル(好適には炭素数1~6そしてより好適にはメチル)、水素原子の各々が独立してハロゲン化物(好適にはフッ化物もしくは塩化物)により置換された炭素数1~20のアルキル(好適には炭素数1~6そしてより好適にはメチル)、炭素数1~20のアルケニル、炭素数1~20のアルキニル、炭素数1~6のアルコキシ、炭素数1~6のアルキルチオ、炭素数3~8のシクロアルキル、フェニル、ハロゲン、NH₂、炭素数1~6のアルキルアミノ、炭素数1~6のジアルキルアミノ、並びに1~5個のハロゲン原子及び/又は炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニルにより置換されていてもよい。(「アリール」の定義は「アリールオキシ」及び「アラルキル」中のアリール基にも定義される。)それ故、上記の置換基の一つでフェニルは1~5個置換されていてもよくそしてナフチルは1~7個置換

されていてもよい（好適にはアリール基が置換される場合には1～3個置換される。）より好適には「アリール」はフェニル、ナフチル、フッ素又は塩素で1～5個置換されたフェニル並びに炭素数1～6のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ及びフェニルよりなる群から選択された置換基で1～3個置換されたフェニルをいう。最も好適には「アリール」はフェニル、トリル、及びメトキシフェニルをいう。

【0046】上記-Ar-型又は-(Ar-R)-型芳香族環もしくは-(R-Ar-R)-型芳香族環におけるArとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピフェニル環等の芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環であり、Rとしては、アルキル基に相当する-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環を意味するものである。

【0047】上記ヘテロシクリル基としては、ピリジル、フリル、ピロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニル、インドリル、イソインドリル、インダゾリル、ベンゾフリル、イソベンゾフリル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、クロメニル、キサンテニル、プリニル、アテリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、キナゾリニル、キノサリニル、ナフチリジニル、フェノキサチイニル、カルバゾイル、シノリニル、フェナンスリジニル、アクリジニル、1,10-フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、及び当該技術の専門家に既知のこれらの水素化形態をいう。好適なヘテロシクリル基にはピリジル、フリル、プロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニルおよびインドリルが包含され、最も好適なヘテロシクリル基はピリジルである。

【0048】上記アラルケニル基としては、アリール基置換されたアルケニル基を表し、ここでアリール基は上記に挙げた通りであり、アルケニル基は1個又は2個の炭素数1～6のアルキル基および／又はハロゲン原子で置換されていてもよいビニル基を表す。

【0049】上記炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数1～20のアルコキシ基の炭素数が20よりも大きくなると、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物の接着性が悪くなる恐れがある。

【0050】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、余り小さいと上記重合体を含有する硬化性組成物を硬化させるために多量の硬化剤が必要になり、実用的でなく、余り大きいと硬化性が低下し、硬化時間が長くなったり、

硬化が十分に行われないために硬化物物性を低下させる等、硬化物の生産性や品質の低下をきたすので、数平均分子量で好ましくは500～100,000、更に好ましくは500～50,000である。

【0051】又、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基導入率は、特に限定されるものではないが、あまり低いと硬化が十分に行われないために硬化物物性を低下させるおそれがあるので、好ましくは90%以上である。

【0052】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、好ましくは、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式 $\text{NH}(\text{R}^4)-\text{R}^5-\text{X}$ （式中、X、 R^4 及び R^5 は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。）で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入する末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法が挙げられる。

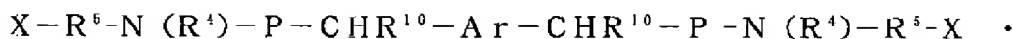
【0053】上記ヨウ素含有化合物を構成する芳香族環は、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族環が挙げられ、これらの芳香族環には、炭素原子で芳香族環に結合した1個以上の置換基を有し、該置換基の炭素原子を介して少なくとも1個以上のヨウ素原子を結合している。又、上記芳香族環には、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ、上記以外の置換基を有するものであってもよい。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、チオニル基等が挙げられ、これらは単一種で存在してもよいが、2種以上存在してもよい。

【0054】上記構造でヨウ素原子が結合したヨウ素含有化合物は、ヨウ素原子が結合した炭素原子に、芳香族環等からなる電子供与基が結合しているため、炭素-ハロゲン結合の結合エネルギーが低下し、炭素-ハロゲン結合のラジカル解離を起こり易くしている。更に、上述のように電子供与基が芳香族環等からなるものであるため、芳香族環の π 電子によるラジカル安定化効果が顕著に現れ、生成した炭素ラジカルの連鎖移動性が高くなり、所望重合反応の制御が容易となるものである。

【0055】上記構造の連鎖移動剤として、一般式 $\text{ICHR}^{10}-\text{Ar}-\text{CHR}^{10}\text{I}$ 〔Ar、 R^{10} は、前記一般式(1)と同内容の基を表す。〕を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、前記一般式(1)型の、下記一般式(4)で表される構造となる。

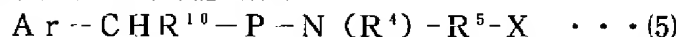
【0056】

【化7】



・・(4)

【0057】連鎖移動剤として、一般式 $Ar-CHR^{10}$ I [Ar 、 R^{10} は、前記一般式(1)と同内容の基を表す。]を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、前記一般式(2)型の、下記一般式



【0059】又、連鎖移動剤として、一般式 $Ar(-CHR^{10}I)(-CHR^{11}I) \cdot \cdot \cdot (-CHR^{10+Z-2}I)(-CHR^{10+Z-1}I)$ [Ar 、 R^{10} 、 Z は、前記一般式(1)～(3)と同内容の基を表す。]を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合



) [$P-N(R^4)-R^5-X$] $_z \cdot \cdot \cdot (3)$

【0061】連鎖移動剤として用いられるヨウ素含有化合物は、前記する置換基の炭素原子を介して少なくとも1個以上のヨウ素原子を結合している芳香族化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ヨードメチル)ベンゼン、ジフェニルジヨードメタン、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ビフェニル、ビス(4-ヨードメチルフェニル)、2, 6-ビス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 4, 6, 8-テトラキス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 6-ビス(ヨードメチル)アントラセン、9, 10-ビス(ヨードメチル)アントラセン、2, 4, 5, 8-テトラキス(ヨードメチル)アントラセン等が挙げられ、中でも、分子中に2個のヨウ素原子を含有する化合物が好適に用いられる。

【0062】上記芳香族環に結合し、ヨウ素原子を結合している置換基の炭素原子に、必要に応じて、上記以外の置換基を有するものであってもよい。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、チオニル基等が挙げられ、これらは1種で存在してもよいが、2種が存在してもよい。

【0063】これらのヨウ素含有化合物の芳香族環には、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ、必要に応じて、上記ヨウ素原子を結合していない置換基を有するものであってもよい。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、チオニル基等が挙げられ、これらは単一種で存在してもよいが、2種以上存在してもよい。

【0064】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法において、ラジカル重合の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、可視光線、紫外線、レーザー光線等

(5)で表される構造となる。

【0058】

【化8】

体は、前記一般式(3)型の、下記一般式(6)で表される構造となる。

【0060】

【化9】

の活性光線の照射、加熱等の手段を用いる方法が挙げられる。

【0065】上記ラジカル重合開始剤は、放射線、可視光線、紫外線、レーザー光線等の活性光線の照射、加熱又は酸化還元化学反応等の作用によって、ラジカルを発生する化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、パーオキシカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジオクチルパーオキシジカーボネート、ケトンパーオキシサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、トールチルパーオキシビバレート、トールチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシエステル等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；過酸化水素-第1鉄系、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレドックス開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合温度等の重合条件に応じて選択され、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0066】上記可視光線、紫外線等の活性光線の照射による重合反応の場合には、必要に応じて、アゾ化合物、過酸化物、カルボニル化合物、硫黄化合物、色素等からなる光増感剤の1種又は2種以上を組み合わせる添加してもよい。

【0067】上記ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合を開始させる程度の量であれば特に限定されるものではないが、余り少ないと反応速度が遅くなり、又、重合率が低下し、余り多いと、重合反応の制御が難しくなるので、好ましくはヨウ素1モルに対し、0.0

2～20モル、より好ましくは0.05～10モルである。

【0068】上記ラジカル重合温度は、特に限定されるものではなく、一般的にラジカル重合に用いられる温度が用いられ、モノマーやラジカル重合開始剤の種類によってもこととなるが、好ましくは、-30～120℃である。

【0069】上記ラジカル重合の形態は、特に限定されるものではなく、一般的にラジカル重合に用いられる重合形態を用いることができる。これらの重合形態としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の重合形態が挙げられる。上記溶液重合に用いられる溶媒としては、上記ラジカル重合を阻害しないものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0070】得られた重合体に反応させ、該重合体の分子末端に官能基を導入するためのアミン化合物としては、一般式 $\text{NH}(\text{R}^4) - \text{R}^5 - \text{X}$ 〔式中、X、 R^4 及び R^5 は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。〕で表されるアミン化合物が好適に用いられる。上記アミン化合物の二三の例を示せば、例えば、アミノエタノール、エチレンジアミン、グリシン、p-アミノスチレン、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられ、これらによって上記重合体の分子末端に、それぞれ水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルケニル基及びアルコキシシリル基が導入される。

【0071】請求項1～8又は9記載の発明で得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、これを主体としてなる硬化性組成物として用いることができる。上記硬化性組成物は、上記重合体が有する官能基の種類に応じて、硬化性成分として上記重合体単独で構成することもできるが、上記重合体及び上記重合体が有する末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を硬化性成分として含有してなる構成とすることもできる。

【0072】上記硬化性組成物が、末端に官能基を有するビニル系重合体と上記重合体が有する末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物とを硬化性成分として含有してなる構成の場合、末端に官能基を有するビニル系重合体と上記重合体の官能基

(X)と上記Xと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物の官能基(A)との混合モル比は、余りXのモル比が多くなると硬化が十分に行われず、得られる硬化物の強度が低下し、余りAのモル比が多くなると

硬化が進み過ぎて、得られる硬化物の伸びが低下したり、未反応の上記Xと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が大量に硬化物中に残り、発泡の原因になったり、ブリードして表面を汚染したり、接着性を低下させたりするので、好ましくは10～0.1、より好ましくは5～0.2、更に好ましくは3～0.5である。

【0073】上記重合体の官能基(X)が水酸基である請求項13記載の発明の硬化性組成物に、上記重合体以外の、分子内に水酸基を有する他の重合体が配合されてもよい。上記分子内に水酸基を有する他の重合体としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体等の各種ポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、フッ素ポリオール、フェノール系ポリオール、ポリマーポリオール等が挙げられる。

【0074】上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多官能イソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わせられて併用されてもよい。

【0075】又、上記重合体と多官能イソシアネート化合物の硬化反応を制御するため、必要に応じて、有機錫や第3級アミン等の触媒が用いられてもよい。上記硬化反応は、特に限定されるものではないが、好ましくは温度条件0～300℃、より好ましくは25～200℃、硬化時間10秒～10日間である。

【0076】上記重合体の官能基(X)がカルボキシル基である請求項14記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多官能イソシアネート化合物は、前項の硬化性組成物と同様、特に限定されるものではないが、例えば、前項で記載した多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

【0077】又、上記多官能エポキシ化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA、エピクロヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジリアニン、ジグリシジリアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジール-*m*-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0078】又、上記多官能アジリジン化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート、イソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0079】又、上記分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0080】上記重合体の官能基(X)がシリル基である請求項15記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多価ヒドロシリル化合物又は多価ハイドロジェンシリコン化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、公知の多価ヒドロシリル化合物又は多価ハイドロジェンシリコン化合物のいずれも用いることができる。又、上記多価アルコキシシリル化合物、特に限定されるものではないが、例えば、公知の多価アルコキシシリル化合物のいずれも用いることができる。

【0081】上記多価ヒドロシリル化合物及び多価アルコキシシリル化合物におけるシリル基としては、例えば、トリヒドロシリル基、メチルジヒドロシリル基、エチルジヒドロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリ(イソプロポキシ)シリル基、トリ(*n*-プロポキシ)シリル基、トリ(*n*-ブトキシ)シリル基等が挙げられる。

【0082】上記重合体の官能基(X)がビニル基である請求項16記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物の、上記分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個有するビニル系単量体は、特に限定されるものではないが、例えば、前記する一般式

(1)において、Pで表される重合体もしくは共重合体を構成するラジカル重合可能なビニル系単量体と同じビニル系単量体等やその他の重合方式で重合可能なビニル系単量体等が挙げられる。

【0083】請求項11~15又は16記載の発明の硬化性組成物は、粘着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、樹脂改質剤、ゲルコート剤、人工大理石等の各種用途に供せられる。

【0084】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例を挙げて、更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0085】(実施例1) ブチルアクリレート100g、1, 4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン4.0g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8g及びトルエン100gを1リットル容四ツ口セパラブルフラスコに秤取し、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた後、重合容器内をバブリングにて窒素置換した。窒素ガスを流しながら、100rpmで攪拌し、重合容器内を60℃に維持し、5時間重合反応を続けた。5時間後の重合率は96%であった。

【0086】重合終了後、得られた重合体の末端基を変換するため、2-アミノエタノール3.0gを添加し、100℃で20時間反応させた後、前記未反応モノマー、上記末端基置換剤及び溶剤を150℃で減圧蒸留して除去し、更に、重合体をメタノールで洗浄し、100℃で5時間減圧乾燥して末端に官能基を有するビニル系重合体を作製した。

【0087】(実施例2~13) 表1に各々記載するビニル系単量体、ヨウ素含有化合物、重合開始剤、触媒及び溶剤を用い、同表に記載する重合条件並びに末端基置換剤及び置換条件にて実施例1と同様にして末端に官能基を有するビニル系重合体を作製した。

【0088】

【表1】

	ビニル系単量体						溶剤	ヨウ素化合物				開始剤	重合条件	重合率(%)	末端処理剤				処理条件
	EA	BA	MA	BMA	BuMA	St	AAc	AN	St	EA	BA	MA	BMA	BuMA	St	AAc	AN	St	
実施例 1	100																		100℃×20時間
実施例 2		100																	100℃×20時間
実施例 3	100																		100℃×20時間
実施例 4			75	12															120℃×12時間
実施例 5					100														100℃×10時間
実施例 6						100													120℃×4時間
実施例 7					18														120℃×4時間
実施例 8																			100℃×20時間
実施例 9	70				30														120℃×5時間
実施例 10																			100℃×20時間
実施例 11																			100℃×20時間
実施例 12																			100℃×10時間
実施例 13																			100℃×20時間

表1における記号の内容は以下の通りである

EHA: アクリル酸 2-エチルヘキシル	BIMB: 1, 4-ビス (ヨードメチル) ベンゼン	2AB: 2-アミノエタノール
MMA: メタクリル酸メチル	BIMBP: 4, 4'-ビス (ヨードメチル) ビフェニル	AMAc: AMAc
BA: アクリル酸ブチル	TMIB: 1, 3, 5-トリス (ヨードメチル) ベンゼン	EDA: エチレンジアミン
BuMA: アクリル酸ブチル	BuId: 4-ブチルベンジルアゾアジド	APNDMS: 3-アミノプロピル (メチルジメトキシ) シラン
St: スチレン	St(OAc): 2-エチルヘキシルアセート	PASi: p-アミノスチレン
AAc: アクリル酸	AIBN: アゾビスイソブチロニトリル	
AN: アクリロニトリル		

【0089】上記実施例1～13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）及び末端の官能基数は、以下に示す方法で測定した。測定結果は、表2に示す。

【0090】1. 数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布：テトラヒドロフランを溶離剤に用いたゲルパーミエーションカラムクロマトグラフ〔GPC、（カラム：昭和電工社製、「KF-80M」×2本）〕を用いて測定し、ポリスチレン標準品換算で算出した。尚、実

施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体についてのみ、5mM臭化リチウム/ジメチルホルムアミド溶液を溶離剤に使い、カラムは、昭和電工社製、「KD-805」及び「KD-802.5」に変更して測定した。

【0091】2. 末端の官能基数：JIS K 1557に準拠し、実施例1～8の末端に官能基を有するビニル系重合体については、無水フタル酸のピリジン溶液でエステル化し、その過剰の試薬を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で滴定することによって定量した。表2に

は、上述のように定量した末端の水酸基のモル数及び前項の上記重合体の数平均分子量から、1分子に導入された末端の水酸基数を算出して示した。尚、実施例9で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のカルボキシル基数は、該重合体のトルエン/メタノール溶液に、指示薬としてチモールブルーのエタノール溶液を用い、水酸化ナトリウムメタノール溶液で滴定することによって定量した。

【0092】実施例10で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のアミン基数は、実施例1～8の水酸基数の定量と同様の定量法に拠った。実施例11

及び実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のトリメトキシシリル基数は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定でトリメトキシシリル基のモル数を求め、GPCで求めた数平均分子量から、重合体1分子当たりのシリル基の個数を算出した。又、実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のビニル基は、実施例11及び実施例12のシリル基数の定量と同様の定量法に拠った。

【0093】

【表2】

		分子量 (M_n)	分子量分布 (M_w/M_n)	末端官能基 種類	末端官能基 数 (個/分子)
実 施 例	1	8500	1.70	-OH	1.9
	2	4700	1.77	-OH	1.9
	3	5000	1.74	-OH	2.8
	4	9500	1.73	-OH	1.8
	5	6100	1.50	-OH	1.9
	6	5700	1.59	-OH	2.0
	7	3200	1.55	-OH	1.8
	8	9500	1.80	-OH	1.9
	9	9000	1.73	-COOH	1.8
	10	9000	1.80	-NH ₂	1.9
	11	6500	1.70	-Si(OCH ₃) ₃	1.9
	12	12000	1.60	-Si(OCH ₃) ₃	0.9
	13	5900	1.61	-CH=CH ₂	1.8

【0094】(実施例14) 実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに、トリメチロールプロパンのトリイソシアネート付加物(日本ポリウレタン社製、「コロネートL」)をイソシアネート基/水酸基モル比(-NCO)/(-OH)=1.2となるように加え、更に、ジブチル錫ジラウレート2重量%トルエン溶液5gを加えた後、この溶液を十分に攪拌して混合し、硬化性組成物を作製した。上記硬化性組成物の一部をとって、離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布し、25℃、55%RH下に放置して経時でゲル分率を測定した。

【0095】上記硬化性組成物は、コロナ放電処理された厚さ38 μm のPETフィルム上に、乾燥後の厚さが25 μm となるように塗布し、150℃のオーブンで20分間加熱乾燥し、架橋された粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

【0096】(実施例15) 実施例14で用いたトリメチロールプロパンのトリイソシアネート付加物に替えて、ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた

こと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0097】(比較例1) 実施例14で用いた実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体に替えて、両末端水酸基のポリプロピレングリコール($M_n=10000$ 、水酸基価(KOHmg/g)=11.4)を用いたこと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0098】(比較例2) 実施例14で用いた実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体に替えて、両末端水酸基のポリブタジエン($M_n=3090$ 、水酸基価(KOHmg/g)=30.4)を用いたこと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0099】実施例14、15及び比較例1、2で得られた硬化性組成物のゲル分率並びに得られた粘着シートの保持力及び粘着力を以下に示す方法で測定した。測定結果は表3に示す。

【0100】1. 保持力: JIS Z 0237に準拠

し、傾斜式ボールタック試験を0℃において行った。

【0101】2. 粘着力: JIS Z 0237に準拠し、試料をSUS#304鋼板に貼付し、2kgのローラーを一往復して圧着し、20分養生後、25℃、55

%RHの環境下で、引張試験機を用い、引張速度300mm/分で180°剥離試験を行った。

【0102】

【表3】

	実施例		比較例		実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
	14	15	1	2	16	3	17	4	18	5
用途	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤
ゲル分率 (%)										
23℃×1日	50	46	10	10						
23℃×3日	50	68	31	35	—	—	—	—	—	—
23℃×7日	75	73	55	62						
保持力 (ボールタック:0℃)	7	6	1	(耐性) <1	—	—	—	—	—	—
粘着力 (g/25mm;23℃)	780	900	200	150	—	—	—	—	—	—
T型剥離強度 (kg/25mm)	—	—	—	—	2.1	1.5	3.8	3.5	11.3	7.0
耐油試験 (T型剥離強度保持率%)	—	—	—	—	—	—	88	65	—	—

【0103】本発明の硬化性組成物は、従来の両末端水酸基のポリプロピレングリコールやポリブタジエンを用いる比較例1、2の硬化性組成物に比べて、実施例14、15共に、ゲル分率の立上りの速さが顕著であり、高い保持力と粘着力を示すことが分かる。

【0104】(実施例16) 実施例2で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gを、500mlのフラスコに秤取し、5torrの減圧下、120℃で30分間脱水した。これにジフェニルメタンジイソシアネートをイソシアネート基/水酸基モル比(—NCO)/(—OH)=1.2となるように加え、80℃で4時間攪拌してイソシアネート末端アクリルポリマー(O)を合成し、同様にして、実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体からイソシアネート末端アクリルポリマー(P)を合成した。

【0105】上記アクリルポリマー(O)90g、アクリルポリマー(P)10g及びジブチル錫ジラウレート0.1gを混練して接着剤を作製した。上記接着剤を、厚さ50μmのOPPフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布し、その上に厚さ50μmのOPPフィルムをラミネートし、この状態で40℃で7日間放置して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0106】(比較例3) アジピン酸57g、1,4-ブタンジオール7g、1,6-ヘキサジオール36g及びチタンテトライソプロポキシサイド0.5gを、1リットル容四つ口セパラブルフラスコに秤取し、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取り付けた後、上記重合容器内を200℃で1時間攪拌し

た。次いで、反応系を5torrに減圧しつつ、270℃で3時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行させ、ポリエステル系重合体を得、溶剤に溶解して接着剤を作製した。得られた接着剤を実施例16と同様に厚さ50μmのOPPフィルム2枚を接着して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0107】上記実施例16の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例3に示された従来のポリエステル系接着剤に対して粘着力(T型剥離試験)は著しく高いものであった。

【0108】(実施例17) 実施例2で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50g、実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体20g、実施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体30g及び「コロネートL」4.5gを、トルエン200g/ジメチルホルムアミド100gの混合溶剤に溶解して接着剤を作製した。

【0109】得られた接着剤を、厚さ50μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布し、120℃で10分間乾燥し、その上に厚さ50μmのPETフィルムをラミネートし、この状態で40℃で7日間放置して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。更に、耐油性試験として、上記試料を、80℃のJIS3号オイル(ゴム加工油)に72時間浸漬したものについても同様にT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0110】(比較例4) 比較例3で得られた接着剤を実施例17と同様に厚さ50μmのPETフィルム

2枚を接着して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0111】上記実施例17の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例3に示された従来のポリエステル系接着剤に対して優れた耐油性を有することが分かる。

【0112】(実施例18) ヒドロキシプロピルメタクリレート90g、酸性リン酸トリエチルエステル0.2g、トープチルパーオキサイド5g、p-ベンゾキノン0.1g、ヒドロキシアセトン1.5g及びABS樹脂(住友ノーガタック社製、「クララスチック2540A」)30gに、実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体10gを加え、攪拌混合して接着剤を作製し、一般構造用圧延鋼板に刷毛塗りで塗布した。

【0113】上記接着剤のヒドロキシアセトン1.5gに替えて、バナジウムアセチルアセトナート1.5gを用いて接着剤を作製し、これと別の一般構造用圧延鋼板に刷毛塗りで塗布し、二枚の鋼板を接着剤塗布面が接合するように貼り合わせ、23℃で1日間養生して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0114】(比較例5) 実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体10gに替えて、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート10gを用いたこと以外は、実施例18と同様にして2種類の接着剤を作製し、同様に二枚の鋼板を貼り合わせて試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0115】上記実施例18の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例5に示された従来の2液アクリル系接着剤に対して優れた接着強度を有することが分かる。

【0116】(実施例19) アクリルポリオール(大日本インキ化学社製、「アクリディックDL-1573」、固形分55%)150g、二酸化チタン100

g、ジフェニルメタンジイソシアネート8.0g、ジブチル錫ジラウレート0.5g及びトルエン300gに、実施例6で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50gを加え、攪拌混合して硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)を作製した。

【0117】上記硬化性組成物をコロナ放電処理した厚さ75μmのOPPフィルム上に、乾燥後の厚さが25μmになるように塗布し、150℃のオーブンで20分間乾燥して塗膜を形成した。上記硬化性組成物の性能を評価するため、塗膜の縦横に10mm×10mmの大きさの基盤目状の切目を入れ、100個のマスを作り、該マス上にセロハンテープを貼り付けて引き剥がすクロスカット試験を行い、剥がれた塗膜のマス数を測定した。又、上記塗装されたOPPフィルムを180度の角度に折り畳んだ後、これを元の状態に展開する曲げ試験を行い、塗膜の折目に白化や割れが発生したか否かを目視で試験し、白化や割れが認められないもの：○、白化や割れが発生したもの：×、の2段階で評価した。結果は表4に示した。

【0118】(実施例20) 実施例19の硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)のうち、アクリルポリオールの配合量を150gから100gに減量し、実施例6で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50gに替えて、実施例7で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gを用いたこと以外は、実施例19と同様にして硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)を作製し、同様にその性能を評価した。結果は表4に示した。

【0119】(比較例6) 実施例19の硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)のうち、アクリルポリオールの配合量を150gから200gに増量し、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を配合しなかったこと以外は、実施例19と同様にして硬化性組成物(ウレタン塗料)を作製し、同様にその性能を評価した。結果は表4に示した。

【0120】

【表4】

	実施例		比較例	実施例		比較例		実施例	比較例	
	19	20	6	21	22	7	8	23	9	10
用途	塗料			熱可塑性エラストマー				シーリング剤		
クロスハット試験 (100個中の割れ個数)	0	0	35	—	—	—	—	—	—	—
曲げ試験	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—
破断強度 (kg/cm ²)	—	—	—	250	230	220	110	2.1	1.5	1.2
破断時伸び (%)	—	—	—	630	570	590	750	550	530	600
耐候性試験 (破断強度保持率 %)	—	—	—	94	96	81	30	95	60	28

【0121】表4より明らかなように、実施例19及び実施例20の本発明の硬化性組成物を用いたアクリルウレタン塗料は、これを用いなかった比較例6の従来のアクリルウレタン塗料に比較して、塗膜の接着性及び耐曲げ性のいずれも極めて優れた性能を有することが分かる。

【0122】(実施例21) 実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体75g及び実施例5で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体25gに、イソホロンジイソシアネート2.5g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを加え、プラストミルで200℃、20分間捏和混合して熱可塑性ポリブロッック共重合体を作製した。

【0123】上記熱可塑性ポリブロッック共重合体をプレス機を用いて厚さ1mmのシートを作製し、常態の物性試験(引張破断強さ、破断時伸び)及び耐候性試験(強度保持率)に供した。上記物性試験は、JIS K 6301に準拠して行い、耐候性試験は、サンシャインウエザオメーターを用いて、50℃、65%RHの環境下で紫外線照射して行った。試験結果は表4に示した。

【0124】(実施例22) 実施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50g、実施例9で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを、1リットル容四つ口セバابلフラスコに秤取し、セバابلカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取り付けた後、上記重合容器内を5torrに減圧しつつ、200℃で3時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行させ、熱可塑性ポリブロッック共重合体を作製した。得られた熱可塑性ポリブロッック共重合体について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0125】(比較例7) ナフタレンジカルボン酸ジメチル50g、アジピン酸30g、エチレングリコール50g及びチタンテトライソプロポキシaid0.5gを、1リットル容四つ口セバابلフラスコに秤取し、セバابلカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取

り付けた後、上記重合容器内を200℃で1時間攪拌した。次いで、5torrに減圧しつつ、270℃で3時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行させ、熱可塑性ポリブロッック共重合体を作製した。得られた熱可塑性ポリブロッック共重合体について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0126】(比較例8) スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS、スチレン含有率35重量%)からなる熱可塑性エラストマーについて、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0127】表4より明らかなように、実施例21及び実施例22の本発明の硬化性組成物を用いたアクリル系熱可塑性エラストマーは、これを用いなかった比較例7及び比較例8の従来の熱可塑性エラストマーに比較して、優れた常態の物性及び特に優れた耐候性性能を有することが分かる。

【0128】(実施例23) 実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100g、炭酸カルシウム70g、二酸化チタン30g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを、プラストミルで1時間捏和混合し、23℃、55%RHの環境下に3日間養生し、シーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0129】(比較例9) 実施例23の実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに替えて、両末端アルコキシシリル基のポリプロピレングリコール100gを用いたこと以外は、実施例23と同様にしてシーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0130】(比較例10) 両末端水酸基ポリプロピレングリコール〔Mn=10000、水酸基価(KOHmg/g)=11.4〕100gを、5torrの減圧下、100℃で加熱乾燥し、これにイソシアネート基/

水酸基(モル比) = 1.2 になるようにジフェニルメタンジイソシアネートを加え、80℃で5時間反応させ、両末端イソシアネート基の湿気硬化型ポリプロピレングリコールポリマーを作製した。

【0131】実施例23の実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに替えて、上記両末端イソシアネート基の湿気硬化型ポリプロピレングリコールポリマー100gを用いたこと以外は、実施例23と同様にしてシーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0132】表4より明らかなように、実施例23の本発明の硬化性組成物を用いたシーリング剤は、これらを用いなかった比較例9及び比較例10の従来のシーリング剤に比較して、優れた常態の物性及び特に優れた耐候性性能を有することが分かる。

【0133】(実施例24)トルエン100g及びシリカ(日本アエロジル社製、「アエロジル200」、平均粒径30nm)5.0gをホモジナイザーで1時間攪拌して分散させ、これに実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体3.0gのトルエン溶液及びジブチル錫ジラウレート0.2gを添加し、更に3時間攪拌した後、遠心分離で固形分を取り出し、エタノールで3回洗浄し、80℃で2時間真空乾燥して改質シリカを作製した。

【0134】還流冷却管と攪拌羽根を備え、窒素置換された500mlフラスコに、得られた改質シリカ3.0gをトルエン50g及びメチルメタクリレート(MMA)50gと共に加え、攪拌して分散させた。この分散液にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.1gを加え、窒素ガスでバブリングして系中の溶存酸素を除いた後、60℃で8時間重合させてシリカ充填ポリメチルメタクリレート(PMMA)を作製した。

【0135】得られたPMMAトルエン溶液を離型処理されたPRTフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmになるように塗布し、110℃で10分間乾燥してシリカ充填PMMAフィルムを作製した。得られたシリカ充填PMMAフィルムの全光線透過率を測定したところ、90%であった。

【0136】(比較例11)実施例24のシリカ充填PMMA作製に際して、実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体3.0gに替えて、オクチルトリメトキシシラン2.0gを用いて表面改質シリカを作製したこと以外は、実施例24と同様にしてシリカ充填PMMAを重合し、シリカ充填PMMAフィルムを作製した。得られたシリカ充填PMMAフィルムの全光線透過率を測定したところ、78%と、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を用いたシリカ充填PMMAフィルムに比較して著しく光学的特性の低劣なものであった。

【0137】

【発明の効果】請求項1記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、架橋による網状化だけでなく、末端官能基による鎖延長によって、伸びや引張強さに優れた樹脂が得られ、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、ゲルコート剤、人工大理石等に好適に用いられる。又、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、高分子鎖の末端に存在するアミド基に起因し、鎖延長や硬化の反応が確実且つ容易となつて、これらの反応時間が短縮し、これらを含む成形材料や硬化性組成物を用いる製造作業や施工工事の作業性や施工性を極めて良好なものとする。

【0138】請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、前記する末端官能基による鎖延長効果を奏し、又、特に片末端に官能基を有するビニル系重合体は、末端に官能基を利用した樹脂改質剤や界面活性剤として、従来の低分子量型では得られない顕著な機能を奏し得るものであり、更に、異なる組成の樹脂同士のカップリングにより、所謂AB型のブロックポリマーが合成でき、同様に樹脂改質剤或いは相溶化剤として有効に利用できる。

【0139】請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、前2項に記載する効果を奏し得るものであって、所謂星型ポリマーとして、末端官能基による鎖延長によって、架橋密度の過剰な増加が抑制されてバランスのとれた優れた樹脂が得られ、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、ゲルコート剤、人工大理石等に好適に用いられる。

【0140】請求項4記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項1記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0141】請求項5記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0142】請求項6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0143】請求項7記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、汎用性の高いラジカル重合を可能にし、請求項1～

6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0144】請求項8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、汎用性の高いラジカル重合を可能にし、請求項1～6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0145】請求項9記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、硬化性能に優れ、請求項1～8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0146】請求項10記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、上述のように構成されているので、炭素-ハロゲン結合のラジカル解離が起こり易く、且つ、芳香族環の π 電子によるラジカル安定化のため、生成した炭素ラジカルの連鎖移動性が高く、反応の制御が容易となるものであって、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、いずれも前記するように優れた性能を示すのである。

【0147】請求項11記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、自ら硬化し、前記す

る諸用途において優れた性能を示すのである。

【0148】請求項12記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0149】請求項13記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0150】請求項14記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0151】請求項15記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0152】請求項16記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C O 8 G 18/62		C O 8 G 18/62	4 J 0 3 5
59/40		59/40	4 J 0 3 6
73/00		73/00	4 J 0 4 3
77/38		77/38	4 J 1 0 0
C O 8 L 61/24		C O 8 L 61/24	
61/28		61/28	

F ターム(参考) 4J002 BG01W BG04W BG05W BG06W
BG07W BG08W BG10W BG13W
CC16X CC18X CD01X CD05X
CD13X CP04X ER006 EU016
EX036 GH01 GJ01 GJ02
4J011 NA28 NB04 NB05
4J027 AA01 AA02 AA08 CB01 CB10
CC02 CC04 CC07 CD01 CD08
CD09
4J033 FA05 FA06 GA05 GA10
4J034 BA03 BA05 BA07 CA01 CA03
CA04 CA11 CA12 CA13 CA14
CA15 CA21 CA23 CA24 DB03
DB04 DF01 DF02 DF11 DF12
DG01 DG02 DG03 DG04 DG05
DG14 DK01 DK02 DK03 DP13
DP15 DP18 DP19 DQ04 DQ05
DQ09 HA01 HA06 HA07 HB11
HC01 HC02 HC03 HC11 HC12
HC13 HC22 HC46 HC52 HC61
HC63 HC64 HC65 HC66 HC67
HC68 HC70 HC71 HC73 QC01
QC05 QC08 RA07 RA08 RA10
RA12 RA15
4J035 CA02U CA022 CA06U CA062
GA02 LB01 LB02 LB03
4J036 AA01 AD01 AD08 AH05 AH07
AH18 AJ01 AJ02 AJ05 FB03
JA01 JA06 JA07 JA15
4J043 QB16 QB21 SA33 SA63 WA22
4J100 AJ02P AL03P AL04P AL05P
AL08P AL09P AL11P AM02P
AM15P BA03H BA03P BA05P
BA15P BA16H BA19P BA27P
BA29P BA34P BA38P BA40P
BA52P BA71H BA75P BA76P
BA77H BA77P BA78H BB00P
BB07P BB18P BC02P BC43P
BC48P BC49P BC53P BC54P
BC65P BC73P BC74P BC80P
BC83P CA31 DA01 FA04
HA35 HA62 HC43 HC47 HC77
JA01 JA03 JA28